

EAST Browser - L5: (3) "5582918" | FR 2689134 A | Tag: S,T1 | Doc: 3/3 | Format: FULL

File Edit View Tools Window Help

Foreign Full: First Abstracts

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
FR 2689134A1	N/A	1992FR-0003746	March 27, 1992
JP 3015222B2	N/A	1993JP-0093717	March 29, 1993
JP 3015222B2	Previous Publ.	JP 7258349	N/A
CH 685702A5	N/A	1993CH-0000908	March 25, 1993
JP 07258349A	N/A	1993JP-0093717	March 29, 1993
US 5582918A	Div ex	1993US-0036123	March 23, 1993
US 5582918A	N/A	1994US-0304648	September 12, 1994
US 5623036A	Div ex	1994US-0304648	September 12, 1994
US 5623036A	N/A	1995US-0575316	December 20, 1995
AT 9300606A	N/A	1993AT-0000606	March 25, 1993
AT 403694B	N/A	1993AT-0000606	March 25, 1993
AT 403694B	Previous Publ.	AT 9300606	N/A

INT-CL (IPC): A63C005/056, B32B027/00, C08F002/02, C08F002/34, C08F018/20, C08F210/02, C08F212/04, C08F214/02, C08F214/18, C08F220/22, C08F220/24, C08L023/08

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2689134A

BASIC-ABSTRACT:

Copolymers of monomers of formula $(R1)(R2)C=C(R3)(R4)$ (I) in which (i) R1,R2,R3 and R4 = H, or (ii) R1 = Cl and R2,R3 and R4 = H or (iii) R1 and R2 are both Cl or F and R3 and R4 = H, or (iv) R1 = phenyl and R2,R3 and R4 = H, with fluorinated (meth)acrylates of formula (II) $H_2C=C(R)CO-O-(CH_2)_2-CnF(2n+1)$ (II) in which R = H or Me and n is a whole number greater than or equal to 1, the copolymers exhibiting a statistical distribution of comonomer units in the chain and having a content of 0.1-30, esp. 1-20 wt.% of the (meth)acrylate.

A claimed copolymer is based on ethylene and acrylates of formula (II) in which R = H and n = 4-10, esp. 6-8.

USE/ADVANTAGE - The copolymers have advantageous melt flow properties and low surface energy to give good processing characteristics and slip properties. The prods. are esp. useful in the fabrication of ski soles as a replacement for the polyethylene conventionally used.

Full

Start | Inbox - Mic | 104892931 | EAST - 10 | eDAN Ver | EAST Bro... | EAST Bro... | 10:28 AM



La présente invention a pour objet des copolymères d'éthylène ou de dérivés de l'éthylène et de (méth)acrylates fluorés, leur procédé de fabrication et leur application pour former des surfaces de glissement.

5 De nombreuses surfaces de glissement, et notamment les semelles de skis, sont fréquemment constituées de polyéthylène.

Dans de telles applications, le spécialiste de l'art choisit un polyéthylène présentant un indice de fluidité à chaud (ou Melt Index, mesuré selon la norme
10 ASTM D 1238-62 T) compris entre 2 et 20, et de préférence entre 4 et 15. En effet, un indice de fluidité à chaud inférieur à 2 est caractéristique d'un polymère à chaînes longues, difficile à appliquer en raison de sa dureté
15 excessive. A l'inverse, un indice de fluidité à chaud supérieur à 20 indique un polymère à chaînes courtes, mou et présentant une aptitude à l'érosion trop importante.

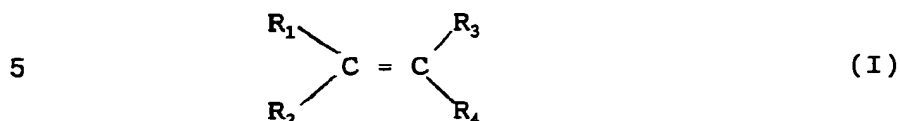
D'autre part, il est connu que les propriétés de glisse, notamment de semelles de skis, sont d'autant
20 meilleures que l'énergie superficielle libre du matériau de la surface de contact est faible.

Pour abaisser l'énergie superficielle libre de semelles de skis, des dérivés fluorés sont couramment utilisés; on applique notamment des farts perfluorés en
25 surface des semelles. Cependant, les opérations de fartage demandent du temps, un certain savoir-faire, et doivent être fréquemment renouvelées.

Le besoin se fait donc sentir de mettre au point des matériaux présentant à la fois des indices de
30 fluidité à chaud convenables, tels que décrits ci-dessus, et des énergies superficielles libres abaissées, notamment par rapport à celles des polyéthylènes entrant habituellement dans la constitution des semelles de skis.

La présente invention vise à répondre à ce besoin.

La présente invention a ainsi pour objet des copolymères de monomères de formule



dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont des atomes d'hydrogène,

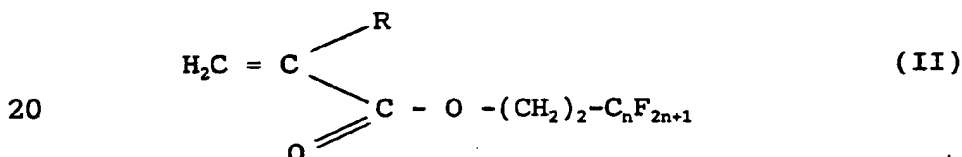
ou

- R_1 est un atome de chlore ou de fluor et R_2 , R_3 et R_4 sont des atomes d'hydrogène, ou

- R_1 et R_2 sont tous deux des atomes de chlore ou des atomes de fluor et R_3 et R_4 sont des atomes d'hydrogène, ou

- R_1 est un groupe phényle et R_2 , R_3 et R_4 sont des atomes d'hydrogène,

et de (méth)acrylates fluorés de formule :



dans laquelle :

- R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 1,

les copolymères présentant un enchaînement statistique des comonomères, et contenant 0,1 à 30 % en poids de (méth)acrylates.

Des copolymères préférés sont obtenus à partir d'éthylène et d'acrylates de formule (II) dans laquelle R est un atome d'hydrogène et n est compris entre 4 et 10, et plus particulièrement encore, n est un nombre de 6 à 8.

De préférence, les copolymères contiennent 1 à 20 % en poids de (méth)acrylates.

La présente invention a également pour objet un procédé de copolymérisation en masse de monomères de formule (I) et de (méth)acrylates fluorés de formule (II), dans lequel :

- 5 - on introduit le monomère de formule (I), puis
- on le porte graduellement dans le réacteur à la pression de réaction comprise entre 8.10^7 et 25.10^7 Pa,
- on injecte dans le flux de monomère de
- 10 formule (I), à l'entrée du réacteur, le comonomère de (méth)acrylate fluoré, et un initiateur de copolymérisation,
- on effectue la réaction à une température de 150 à 300° C, pendant 10 secondes à 5 minutes, puis
- 15 - on évacue le copolymère et les monomères résiduels, qu'on sépare en abaissant graduellement la pression.

20 Ce procédé peut être mis en oeuvre dans des installations classiques adaptées, aussi bien en discontinu qu'en continu.

25 La quantité de (méth)acrylate injecté représente en général, par rapport au poids de monomère de formule (I) introduit, 0,1 à 2 % en poids et, de préférence, 0,3 à 1 % en poids. Cependant, en raison d'un rapport de réactivité favorable à l'incorporation du (méth)acrylate, on retrouve dans le copolymère produit une concentration massique de (méth)acrylate 4 à 8 fois supérieure à celle du mélange réactionnel des deux monomères.

30 Le (méth)acrylate fluoré peut être injecté pur ou dilué dans un solvant. Dans ce dernier cas, le solvant du (méth)acrylate fluoré n'intervient pas dans la réaction, sa fonction consistant uniquement à véhiculer le (méth)acrylate. Ce solvant peut consister en tout

solvant approprié, tel qu'un solvant organique, et notamment un hydrocarbure saturé, et plus particulièrement encore l'hexane ou l'heptane.

5 La concentration du (méth)acrylate dans ce solvant est choisie en fonction du débit minimal de la pompe d'injection de (méth)acrylate.

10 L'introduction d'un ou plusieurs initiateurs de copolymérisation est nécessaire. Cet initiateur, injecté en tête de réacteur, est choisi pour sa décomposition immédiate dans les conditions de la réaction et son activité sur toute la durée de la réaction. On citera notamment les peroxydes et plus particulièrement le perpivalate de tertiobutyle, le perbenzoate de tertiobutyle.

15 L'initiateur est injecté en solution dans un solvant approprié, de préférence de même nature que celui du comonomère (méth)acrylique. La quantité d'initiateur mise en oeuvre, par rapport au poids total de monomères introduits, est comprise entre 0,001 et 5 % en poids, et
20 de préférence entre 0,005 et 2 % en poids.

La réaction de copolymérisation est exothermique et la température dans le réacteur, lorsqu'on opère en discontinu, varie de 150 à 300° C; en continu, la température dans le réacteur est comprise entre ces
25 valeurs.

La durée de la réaction est de préférence comprise entre 30 secondes et 2 minutes.

Dans les conditions de températures et de haute pression de la réaction, le copolymère produit forme avec
30 les monomères un mélange monophasique à l'état hypercritique.

En sortie de réacteur, la séparation du copolymère obtenu et des monomères résiduels à l'état gazeux peut être effectuée, après diminution progressive
35 de la pression.

D'autre part, le spécialiste de l'art est en mesure de fixer simultanément tous les paramètres de la réaction, tels que nature(s) et quantité(s) d'initiateur(s), quantités de monomères, températures et pressions, afin d'obtenir des copolymères d'indices de fluidité à chaud voulus à un taux de conversion désiré.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des copolymères de monomères de formule (I) et de (méth)acrylates fluorés de formule (II) dans la fabrication d'objets destinés à glisser, et notamment des semelles de skis, ainsi que de tels objets destinés à glisser et semelles de skis, en eux-mêmes.

En effet, ces copolymères, par leurs propriétés d'indice de fluidité à chaud et d'énergie superficielle libre, présentent une grande facilité de mise en oeuvre et fournissent une glisse améliorée.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

EXEMPLES

On alimente une installation de synthèse par de l'éthylène gazeux à température ambiante à une pression de 3.10^6 Pa. Ce gaz est liquéfié dans un condenseur à une température de -15° C sous une pression de 3.10^6 Pa.

Une pompe à membrane à tête réfrigérée aspire cet éthylène liquide et le comprime à 3.10^7 Pa. Une deuxième pompe à membrane et à tête réfrigérée porte la pression à une valeur réglable entre 8.10^7 et 25.10^7 Pa et, dans le cas présent, à 15.10^7 Pa (pression dans le réacteur).

L'éthylène entre en continu dans un réacteur tubulaire agité de 1,5 m de longueur et 21 mm de diamètre.

L'acrylate fluoré en solution dans l'heptane est introduit en continu dans le flux d'éthylène, à l'entrée du réacteur, au moyen d'une pompe haute pression

à débit variable.

Du perpivalate de tertio-butyle ou du perbenzoate de tertio-butyle, ou un mélange de ces deux composés, en solution dans l'heptane, est injecté en continu en tête de réacteur au moyen d'une autre pompe haute pression.

La copolymérisation démarre dès la tête du réacteur et se poursuit le long du tube réactionnel où le temps de séjour, réglable, est de l'ordre de 60 secondes.

Une vanne de régulation de pression, à la sortie du réacteur, permet l'évacuation du copolymère et des monomères résiduels.

En sortie de réacteur, le mélange monophasique de copolymère et de monomères résiduels est dirigé vers des séparateurs successifs sous pressions respectives de $3 \cdot 10^7$ Pa et 10^5 Pa, dans lesquels s'opère la séparation des phases permettant de séparer le copolymère des comonomères n'ayant pas réagi. Ces derniers sont renvoyés dans des circuits de recyclage.

En fin d'essai, le copolymère est recueilli par ouverture des séparateurs basse pression.

Les résultats des essais sont consignés dans le Tableau 1 pour les exemples 1 à 26, qui concernent la copolymérisation de C_2H_4 avec $H_2C=CH-C-O-(CH_2)_2-C_6F_{13}$,



et dans le Tableau 2 pour les exemples 27 à 30, qui concernent la copolymérisation de C_2H_4 avec $H_2C=CH-C-O-(CH_2)_2-C_8F_{17}$.



Ces deux tableaux indiquent les débits de chacun des deux monomères introduits, la nature et le débit d'introduction de l'initiateur, le pourcentage en

poids d'acrylate introduit par rapport à la quantité d'éthylène introduit, le taux de conversion de la copolymérisation, l'indice de fluidité à chaud du copolymère (Melt Index, mesuré selon la norme ASTM 1238-65T) et la teneur en poids du copolymère produit en acrylate (mesurée par analyse infra-rouge).

Dans ces tableaux, A désigne le perpivalate de tertio-butyle et B le perbenzoate de tertio-butyle.

Les copolymères obtenus à des taux de conversion compris environ entre 8 et 14 % ont un indice de fluidité à chaud qui permet aisément de les mettre en oeuvre dans la formation de surfaces de glissement diverses, et notamment dans la fabrication de semelles de skis.

Des exemples 19' et 26' sont constitués en reproduisant les exemples 19 et 26 en l'absence d'acrylate fluoré. On obtient des polyéthylènes d'indices de fluidité à chaud respectivement identiques à ceux des copolymères des exemples 19 et 26.

Des plaques de 1 mm d'épaisseur sont fabriquées par moulage par compression à 180° C des (co)polymères obtenus aux exemples 19, 26, 19' et 26'.

L'énergie superficielle libre de ces plaques, mesurée selon la norme ISO 8296, passe de 31 mN/m pour les polyéthylènes des exemples 19' et 26', à des valeurs inférieures à 22,6 mN/m (limite inférieure de mesure de cette norme) pour les copolymères des exemples 19 et 26 selon l'invention. Une telle diminution de la tension superficielle due à l'introduction du comonomère fluoré est considérable, et illustre l'adaptation des copolymères selon l'invention pour former d'excellentes surfaces de glissement.

TABLEAU I

Exemple	Débit C_2H_4 (g/h)	Débit acrylate (g/h)	Initiateur	Débit initia- teur (g/h)	% acrylate introduit (poids)	Taux de conversion %	Melt Index	% acrylate (poids) dans le copolymère (analyse I.R.)
1	3750	26,4	A	4,47	0,70	9,00	4,3	6,4
2	3718,75	27,1	A	6,3	0,72	8,81	5,6	5,60
3	3600	26,4	A	7,785	0,73	12,13	5,7	3,40
4	3571,25	26,4	B	1,248	0,73	8,34	22,8	6,30
5	3718,75	15,7	B	1,044	0,42	10,18	27	3,20
6	4326,25	19,1	B + A	0,378 0,339	0,44	11,28	1,8	3,2
7	4591,25	18,3	B + A	0,444 0,398	0,40	11,50	1,8	3
8	3750	27,8	A	6,36	0,74	11,12	3,2	3,9
9	3688,75	30	A	7,77	0,81	13,07	19,7 à 22,9	3,9
10	3688,75	31,2	A	7,77	0,84	12,07	6,2	4,7
11	3812,5	31,2	A	8,10	0,81	12,32	13,9 à 15,9	4,9
12	3718,75	31,6	A	8,19	0,84	12,16	8,2 à 10	6

TABLEAU I (suite)

Exemple	Débit C_2H_4 (g/h)	Débit acrylate (g/h)	Initiateur	Débit initial- teur (g/h)	% acrylate introduit (poids)	Taux de conversion %	Melt Index	% acrylate (poids) dans le copolymère (analyse I.R.)
13	3835	29,04	A	4,635	0,75	13,59	9,5	2,30
14	3807,5	30,1	A	3,915	0,78	9,85	16,5	5,40
15	3750	30,5	B	0,357	0,81	8,46	9,15	5,70
16	3750	28,08	B + A	0,810 0,405	0,74	7,41	1,5	6,50
17	4437,5	30,2	B	0,420	0,68	10,30	8	3,90
18	4475	31,3	B	0,400	0,69	9,54	4,2	5,60
19	4500	27,1	B	0,390	0,60	9,83	5	4,6
20	4500	28,8	B	0,373	0,64	9,27	3,5	5,3
21	4500	29,4	B	0,375	0,65	7,73	3	5,7
22	4500	24,84	B	0,375	0,55	9,15	2,5	4,5
23	4500	24,7	B	0,380	0,55	10,08	5,5	3,9
24	4500	24,5	B	0,373	0,54	10,45	4	3,6
25	4500	24,7	B	0,370	0,55	10,12	3,7	3,7
26	4500	25,3	B	0,365	0,56	11,31	4	4,4

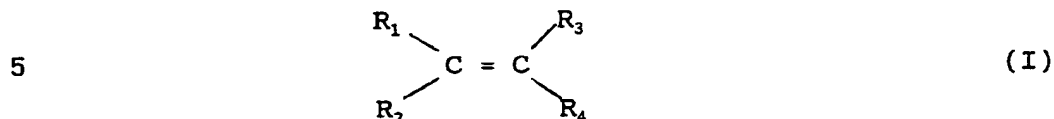
TABLEAU II

Exemple	Débit C_2H_4 (g/h)	Débit acrylate (g/h)	Initiateur	Débit initial- teur (g/h)	% acrylate introduit (poids)	Taux de conversion %	Melt Index	% acrylate (poids) dans le copolymère (analyse I.R.)
27	3846,25	30,2	A	7,14	0,78	11,61	7,9	6,50
28	3796,25	31,4	A	8,58	0,82	13,59	11,5 à 13,6	4,80
29	3875	31,6	A	5,70	0,81	12,59	5,2	6,30
30	3812,5	31,3	A	5,70	0,81	13,35	6,8	6,20

REVENDICATIONS

1 - Copolymères

- de monomères de formule :



dans laquelle

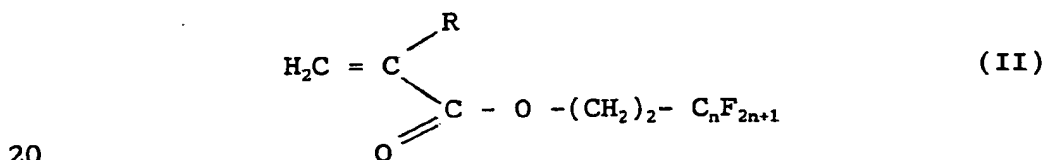
- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont des atomes d'hydrogène, ou

10 - R_1 est un atome de chlore ou de fluor et R_2 , R_3 et R_4
sont des atomes d'hydrogène, ou

- R_1 et R_2 sont tous deux des atomes de chlore ou des
atomes de fluor et R_3 et R_4 sont des atomes d'hydrogène,
ou

15 - R_1 est un groupe phényle et R_2 , R_3 et R_4 sont des atomes
d'hydrogène, et

- de (méth)acrylates fluorés de formule :



dans laquelle

- R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et- n est un nombre entier supérieur ou égal à 1,

25 les copolymères présentant un enchaînement statistique
de comonomères, et contenant 0,1 à 30 % en poids de
(méth)acrylates.

2 - Copolymères selon la revendication 1,
obtenus à partir

- d'éthylène, et

30 - d'acrylates de formule (II) dans laquelle

- R est un atome d'hydrogène, et- n est compris entre 4 et 10.

3 - Copolymères selon la revendication 2,
obtenus à partir d'acrylates de formule (II) dans
35 laquelle n est un nombre de 6 à 8.

4 - Copolymères selon la revendication 1, contenant 1 à 20 % en poids de (méth)acrylates.

5 - Procédé de copolymérisation en masse de monomères de formule (I) et de (méth)acrylates fluorés de formule (II), selon la revendication 1, dans lequel

5 - on introduit un monomère de formule (I), puis

- on le porte graduellement dans le réacteur à la pression de réaction, comprise entre $8 \cdot 10^7$ et $25 \cdot 10^7$ Pa,

- on injecte dans le flux de monomère de formule (I), à

10 l'entrée du réacteur, un comonomère de (méth)acrylate fluoré de formule II, et un initiateur de copolymérisation,

- on effectue la réaction à une température de 150 à 300° C, pendant 10 secondes à 5 minutes, puis

15 - on évacue le copolymère et les monomères résiduels, qu'on sépare en abaissant graduellement la pression.

6 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel la quantité de (méth)acrylate fluoré introduit représente 0,1 à 2 % en poids de la quantité de monomère de formule (I) introduit.

20

7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel la quantité de (méth)acrylate fluoré introduit représente 0,3 à 1 % en poids de la quantité de monomère de formule (I) introduit.

25 8 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel on introduit le (méth)acrylate fluoré en solution dans un hydrocarbure saturé.

9 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'initiateur de la copolymérisation est choisi

30 parmi le perpivalate de tertiobutyle, le perbenzoate de tertiobutyle, ou un mélange de ceux-ci.

10 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel la quantité d'initiateur de la copolymérisation mise en oeuvre représente 0,001 à 5 % en poids, par

35 rapport à la quantité totale de monomères introduits.

11 - Procédé selon la revendication 10, dans lequel la quantité d'initiateur de la copolymérisation mise en oeuvre représente 0,005 à 2 % en poids, par rapport à la quantité totale de monomères introduits.

5 12 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel la durée de la réaction est comprise entre 30 secondes et 2 minutes.

10 13 - Utilisation de copolymères selon la revendication 1 dans la fabrication d'objets destinés à glisser, et notamment de semelles de skis.

14 - Objets destinés à glisser comportant une couche superficielle d'un copolymère selon la revendication 1.

15 15 - Semelle de ski comportant une couche superficielle d'un copolymère selon la revendication 1.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9203746
FA 469630

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 421 303 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) * le document en entier * ---	1-15
X	EP-A-0 471 416 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * le document en entier * ---	1-12
X	DE-A-2 834 951 (DAIKIN KOGYO CO., LTD.) * page 8; revendications 1-7 * ---	1-12
A	GB-A-2 199 332 (KANSAI PAINT COMPANY LTD.) * revendications 1-9 * ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 8, 25 Août 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no. 60389g, 'POLYVINYL CHLORIDE RESIN CONTAINING FLUORINE' page 84 ;colonne 1 ; * abrégé * & JP-A-7 485 181 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 15 Août 1974 ---	1
E,X	FR-A-2 668 157 (ATOCHER - FR) * le document en entier * -----	1-12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08F A63C C09G
Date d'achèvement de la recherche 06 NOVEMBRE 1992		Examinateur PERMENTIER W.A.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		